

553, 208

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/001983 A1(51) 国際特許分類⁷: H01M 10/36, H01B 1/06, H01M 6/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009302

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-184625 2003 年 6 月 27 日 (27.06.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大
字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

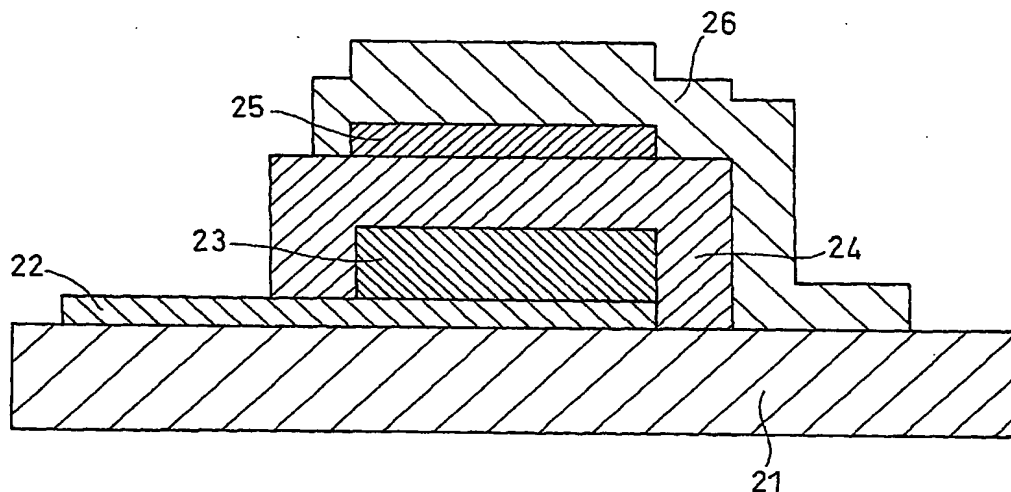
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇賀治 正弥

(UGAJI, Masaya). 美濃 辰治 (MINO, Shinji). 柴野 靖
幸 (SHIBANO, Yasuyuki). 伊藤 修二 (ITO, Shuji).(74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041
大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本
ビル Osaka (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有])

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE AND ALL-SOLID BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質およびそれを用いた全固体電池

(57) Abstract: A solid electrolyte is disclosed which is represented by the general formula: $\text{Li}_a\text{P}_b\text{M}_c\text{O}_d\text{N}_e$ (wherein M represents at least one element selected from the group consisting of Si, B, Ge, Al, C, Ga and S; and a, b, c, d and e respectively satisfy $a = 0.62\text{--}4.98$, $b = 0.01\text{--}0.99$, $c = 0.01\text{--}0.99$, $d = 1.070\text{--}3.985$, $e = 0.01\text{--}0.50$, and $b + c = 1.0$). This solid electrolyte hardly deteriorates in a wet atmosphere.

(57) 要約: 本発明の固体電解質は、一般式:

$$\text{Li}_a\text{P}_b\text{M}_c\text{O}_d\text{N}_e$$

(式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつa、b、c、dおよびeは、それぞれ $a = 0.62\text{--}4.98$ 、 $b = 0.01\text{--}0.99$ 、 $c = 0.01\text{--}0.99$ 、 $d = 1.070\text{--}3.985$ 、 $e = 0.01\text{--}0.50$ 、および $b + c = 1.0$ を満たす。)で表される。この固体電解質は湿潤雰囲気下において劣化しにくい。

WO 2005/001983 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

固体電解質およびそれを用いた全固体電池

技術分野

本発明は、全固体電池に関し、特に、全固体薄膜リチウム二次電池に用いられる固体電解質に関する。

背景技術

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が、非常に大きくなってきている。

上記のような用途に用いられる電池においては、従来から、イオンを移動させる媒体として、有機溶媒のような液体からなる電解質が使用されている。このため、電池からの電解質の漏液などの問題が生じる可能性がある。

このような問題を解決するために、液体の電解質の代わりに、固体電解質を用いる全固体電池の開発が進められている。なかでも、全固体リチウム二次電池は、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。これは、Liが小さな原子量を有し、そのイオン化傾向が最も大きく、また電気化学的に最も卑な金属であるため、例えば、Li金属を負極活物質に用いると高い起電力が得られるからである。

上記全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質としては、例えば、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、およびこれらの誘導体などが知られている。例えば、米国特許

第5, 597, 660号明細書では、オルトリン酸リチウム

(Li_3PO_4) に窒素Nを導入して得られる窒化リン酸リチウム

($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: 式中、 x 、 y および z は、 $x=2.8$ 、および
 $3z+2y=7.8$ を満たす。) は、酸化物系の材料であるにも関わらず、 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ の非常に高いリチウムイオン伝導性を有することが報告されている。

ところが、上記窒化リン酸リチウムが湿潤雰囲気中に曝されると、窒化リン酸リチウムを構成するリン原子(P)は、湿潤雰囲気中の水分子と反応する。このとき、リン原子は、+5価の酸化状態からより低い酸化状態に還元される。これにより、窒化リン酸リチウムが分解してしまい、そのイオン伝導性が著しく低下する。

このようなイオン伝導性の低下が生じると、窒化リン酸リチウムからなる固体電解質を用いる全固体電池では、内部インピーダンスが増加する。このため、その充放電レート特性が著しく損なわれてしまう。

そこで、本発明は、湿潤雰囲気下でも、イオン伝導性の低下を抑制することができる固体電解質、ならびにそのような固体電解質を用いる全固体電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の固体電解質は、一般式：



(式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつ a 、 b 、 c 、 d および e は、それぞれ $a=0.62 \sim 4.98$ 、 $b=0.01 \sim 0.99$ 、 $c=0.01 \sim 0.99$ 、 $d=1.070 \sim 3.985$ 、 $e=0.01 \sim 0.50$ 、および $b+c=1.0$ を満たす。) で表される。

前記式において、 $a = 0.62 \sim 2.98$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 1.070 \sim 3.965$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ であるのが好ましい。

前記式において、 $a = 1.61 \sim 2.99$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 2.060 \sim 3.975$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ であるのが好ましい。

前記式において、 $a = 1.61 \sim 2.99$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 3.050 \sim 3.985$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ であるのが好ましい。

前記式において、 $a = 2.6 \sim 3.0$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 2.060 \sim 3.975$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ であるのが好ましい。

前記式において、 $a = 2.61 \sim 3.99$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 3.050 \sim 3.985$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ であるのが好ましい。

前記式において、 $a = 2.62 \sim 4.98$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 3.050 \sim 3.985$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ であるのが好ましい。

また、本発明は、正極、負極、および前記正極と前記負極との間に配置された上記の固体電解質を備える全固体電池に関する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例における固体電解質評価用試験セルの概略縦断面図である。

図2は、本発明の実施例における全固体電池の概略縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る固体電解質は、 Li （リチウム）、 O （酸素）、 N （窒素）、 P （リン）、ならびに Si （ケイ素）、 B （ホウ素）、 Ge （ゲルマニウム）、 Al （アルミニウム）、 C （炭素）、 Ga （ガリウム）および S （硫黄）よりなる群から選択される少なくとも1種の元素 M からなる。

例えば、この固体電解質は、リンと元素 M とを含むリチウム酸素酸塩の窒化物からなる。この場合、リンと元素 M とが原子レベルで混ざり合い、リチウム酸素酸塩の窒化物を形成していてもよい。また、リンを含むリチウム酸素酸塩の窒化物である窒化リン酸リチウムと、元素 M を含むリチウム酸素酸塩の窒化物とが粒子レベルで混合されていてもよい。

本発明の固体電解質は、一般式 $Li_aP_bM_cO_dN_e$ 。（式中、 M は Si 、 B 、 Ge 、 Al 、 C 、 Ga および S よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつ a 、 b 、 c 、 d および e は、それぞれ $a = 0.62 \sim 4.98$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 1.070 \sim 3.985$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ を満たす。）で表される。

ところで、従来より用いられている固体電解質である窒化リン酸リチウムは、湿潤雰囲気に放置すると、水分と容易に反応し、そのイオン伝導性が著しく低下する。これは、窒化リン酸リチウムに含まれる一部の P （リン）が、大気中の水分と反応し+5価から還元されることに起因する。

これに対し、本発明に係る固体電解質は、窒化リン酸リチウム中のリンと酸素との結合状態と比較して、熱力学的に酸素とより安定な結合を形成する元素 M を含み、これにより、固体電解質の構造が安定化し、リンの耐還元性が向上し、固体電解質中の P を+5価の状態に保持するこ

とができる。このため、湿潤雰囲気下における固体電解質のイオン伝導性の低下を抑制することができる。

上記の一般式における c が $0.01 \sim 0.99$ のとき、湿潤雰囲気下での保存によるイオン伝導性の低下が抑制される。 c が 0.01 未満の場合、リンの還元を十分に抑制することができない。また、 c が $0.10 \sim 0.99$ であるのがより好ましい。固体電解質にリンと元素 M とを含みリチウム酸素酸塩の窒化物を用いた場合、この窒化物は固溶体を形成し、電池内において化学的に安定な固体電解質が得られる。

さらに、 c が $0.1 \sim 0.5$ であるのが特に好ましい。このとき本発明の固体電解質中のリン濃度を上げることにより、 Li 金属などと接しても化学的な安定性が得られるだけでなく、さらに高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質が得られる。

e が $0.01 \sim 0.50$ のとき、高いイオン伝導性が得られ、かつ湿潤雰囲気下での保存によるイオン伝導性の低下が抑制される。 e が 0.01 未満の場合、高いイオン伝導性を保持することが困難となる。また、固体電解質にリチウム酸素酸塩の窒化物を用いた場合、 e が 0.50 を超えると、リチウム酸素酸塩の骨格構造が壊れることにより、イオン伝導性が低下しやすい。このような、イオン伝導性が低下した固体電解質を薄膜二次電池全固体電池に用いると当該固体電解質の抵抗が大きくなるため、充放電特性が著しく損なわれる。

また、用いる元素 M の種類や、本発明の固体電解質中のリンと元素 M との割合等により、電解質の組成は変化する。すなわち、上記一般式における a 、 b 、および d は、原材料として用いる元素 M を含みリチウム酸素酸塩の組成や種類、および本発明の固体電解質中のリンと元素 M との割合等に依存する。このため、 a は $0.62 \sim 4.98$ の範囲、 b は $0.01 \sim 0.99$ の範囲、 d は $1.070 \sim 3.985$ の範囲である。

上記の固体電解質は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した以外の元素を含んでいてもよい。

本発明の固体電解質は、例えば、リンを含むリチウム酸素酸塩であるオルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、上記の元素Mを含むリチウム酸素酸塩とを原料として、酸素の一部を窒素化することで作製することができる。なお、原料である元素Mを含むリチウム酸素酸塩は1種類でも、2種類以上の混合物でもよい。また、オルトリン酸リチウム以外にも、リンを含むリチウム酸素酸塩として他のリン酸リチウム（例えば LiPO_3 など）や Li_2O と P_2O_5 の混合物などを用いることもできる。また、元素Mを含むリチウム酸素酸塩以外に、 Li_2O と、元素Mを含むリチウム酸素酸塩との混合物、または Li_2O と、元素Mを含む酸化物との混合物を用いてもよい。また、窒化リン酸リチウムおよび上記の元素Mを含むリチウム酸素酸塩の窒化物を原料としても作製することができる。

例えば、オルトリン酸リチウムと、 LiBO_2 、 LiAlO_2 、または LiGaO_2 とを原料として用いる場合、すなわち上記の一般式において、MがB、Al、またはGaである固体酸化物を作製する場合、aは0.62～2.98、bは0.01～0.99、cは0.01～0.99、dは1.070～3.965、eは0.01～0.50、および $b+c=1$ であるのが好ましい。

例えば、オルトリン酸リチウムと、 Li_2SiO_3 、 Li_2GeO_3 、または Li_2CO_3 とを原料として用いる場合、すなわち上記の一般式において、MがSi、Ge、またはCである固体酸化物を作製する場合、aは1.61～2.99、bは0.01～0.99、cは0.01～0.99、dは2.060～3.975、eは0.01～0.50、および $b+c=1$ であるのが好ましい。

例えば、オルトリン酸リチウムと、 Li_2SO_4 とを原料として用いる場合、すなわち上記の一般式において、MがSである固体酸化物を作製する場合、aは1.61～2.99、bは0.01～0.99、cは0.01～0.99、dは3.050～3.985、eは0.01～0.50、および $b+c=1$ であるのが好ましい。

例えば、オルトリン酸リチウムと、 Li_3BO_3 とを原料として用いる場合、すなわち上記の一般式において、MがBである固体酸化物を作製する場合、aは2.6～3.0、bは0.01～0.99、cは0.01～0.99、dは2.060～3.975、eは0.01～0.50、および $b+c=1$ であるのが好ましい。

例えば、オルトリン酸リチウムと、 Li_4SiO_4 または Li_4GeO_4 とを原料として用いる場合、すなわち上記の一般式において、MがSiまたはGeである固体酸化物を作製する場合、aは2.61～3.99、bは0.01～0.99、cは0.01～0.99、dは3.050～3.985、eは0.01～0.50、および $b+c=1$ であるのが好ましい。

例えば、オルトリン酸リチウムと、 Li_5AlO_4 とを原料として用いる場合、すなわち上記の一般式において、MがAlである固体酸化物を作製する場合、aは2.62～4.98、bは0.01～0.99、cは0.01～0.99、dは3.050～3.985、eは0.01～0.50、および $b+c=1$ であるのが好ましい。

オルトリン酸リチウムおよび上記のリチウム酸素酸塩は、上記一般式を満たすような組成になるように用いられたい。

本発明に係る固体電解質は、薄膜状であるのが好ましい。その膜厚は適宜制御することができるが、0.1～10 μm であるのが好ましい。

また、本発明に係る固体電解質は、結晶質または非晶質のどちらでも

よい。

さらに、本発明に係る固体電解質としては、リンと元素Mとが原子レベルで混ざり合い、リチウム酸素酸塩の窒化物の固溶体を形成していてもよい。また、リンを含むリチウム酸素酸塩の窒化物である窒化リン酸リチウムと、元素Mを含むリチウム酸素酸塩の窒化物とが粒子レベルで混合されている混合物の状態でもよい。

本発明に係る固体電解質の作製方法としては、従来の固体電解質である窒化リン酸リチウム単体を作製する場合と同様に、例えば、真空装置を用いた薄膜形成技術によって作製する方法が挙げられる。もちろん、これ以外の方法を用いてもよい。

本発明の固体酸化物からなる薄膜の作製方法としては、例えば、マグネトロンまたは高周波などの手段により、ターゲットを窒素 (N_2) でスパッタするスパッタリング法や、蒸着法と窒素イオンを導入するイオンビーム照射とを組み合わせた方法が挙げられる。この蒸着法としては、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法、およびレーザーにより蒸着源を加熱して蒸着させるレーザーアブレーション法などが挙げられる。

このとき、ターゲットまたは蒸着源として、オルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、元素Mを含むリチウム酸素酸塩とを用いる必要がある。

例えば、スパッタリング法の場合は、ターゲットとしてリンを含むリチウム酸素酸塩としてオルトリン酸リチウムと、元素Mを含むリチウム酸素酸塩とが用いられる。例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法およびレーザーアブレーション法の場合は、蒸着源としてリンを含むリチウム酸素酸塩としてオルトリン酸リチウムと、元素Mを含むリチウム

酸素酸塩とが用いられる。

スパッタリング法および蒸着法のいずれの場合でも、窒素を導入することにより、オルトリン酸リチウムと元素Mを含むリチウム酸素酸塩とに含まれる酸素の一部をそれぞれ同時に窒素化させることができるという利点がある。

さらに、蒸着源としてオルトリン酸リチウムを用いた抵抗加熱蒸着法と、蒸着源として元素Mを含むリチウム酸素酸塩を用いた電子ビーム蒸着法とを組み合わせてもよい。これ以外に抵抗加熱蒸着法とレーザーアブレーション法、および電子ビーム蒸着法とレーザーアブレーション法を組み合わせてもよい。

また、元素Mを含むリチウム酸素酸塩をリン酸リチウムとともに所定の混合比で混合して得られたリチウム酸素酸塩の混合物をターゲットや蒸着源としてもよい。

また、ターゲットや蒸着源として、上記のオルトリン酸リチウム以外にも、リンを含むリチウム酸素酸塩である他のリン酸リチウム（例えば LiPO_3 など）や Li_2O と P_2O_5 の混合物などを用いることもできる。また、元素Mを含むリチウム酸素酸塩以外に、 Li_2O と、元素Mを含むリチウム酸素酸塩との混合物、または Li_2O と、 SiO_2 、 Bi_2O_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、もしくは Ga_2O_3 との混合物を用いてもよい。

本発明に係る全固体電池は、上記の固体電解質を用いることにより得られる。

本発明に係る固体電解質を用いた全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池の概略縦断面図を図2に示す。

全固体薄膜リチウム二次電池は、基板21、ならびに基板21上に設けられた第1集電体22、第1電極23、本発明に係る固体電解質24、第2電極25、および第2集電体26より構成される。なお、ここでは

第1電極を正極層、第2電極を負極層とするが、第1電極が負極層で、第2電極が正極層でも構わない。

この電池は、真空装置を用いた薄膜作製方法により、基板21上から第1集電体22、第1電極23、固体電解質24、第2電極25、第2集電体26の順序で積層することにより得られる。もちろん、真空装置を用いた薄膜作製方法以外の方法でも構わない。さらに、第2集電体26の上に保護層として樹脂やアルミラミネートフィルムを配しても構わない。

基板21としては、例えば、アルミナ、ガラス、およびポリイミドフィルムなどの電気絶縁性基板、シリコンなどの半導体基板、アルミニウムおよび銅などの導電性基板を用いることができる。導電性基板を用いる場合、第1集電体22と第2集電体26とが導通することがないように、第1集電体22と基板21との境界面、あるいは第2集電体26と基板21との境界面の少なくともいずれかに電気絶縁性を有する材料を配置する。ここで、基板表面の表面粗さは小さい方が好ましいため、鏡面板などを用いることが有効である。

基板21上に配される第1集電体22としては、例えば、白金、白金／パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO（インジウム－錫酸化膜）など電子伝導性のある材料が用いられる。これら以外にも、電子伝導性を有し、且つ第1電極23と反応しない材料であれば、集電体として用いることができる。

この第1集電体22の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、または電子ビーム蒸着法などが用いられる。ただし、基板21にアルミニウム、銅、ステンレスなどの導電性を有する材料を用いた場合は、第1集電体22は配置されなくてもよい。

第1電極（正極層）23には、例えば、リチウム二次電池の正極材料

として用いられるコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、およびマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ならびに酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、硫化チタン (TiS_2) などの遷移金属酸化物を用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の正極に用いられる材料であれば、第1電極23に用いることができる。

第1電極（正極層）23の作製方法としては、スパッタリング法や、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などが用いられる。

固体電解質24としては、上述の本発明に係る固体電解質が用いられる。

第2電極（負極層）25には、例えば、リチウム二次電池の負極材料として用いられるグラファイトおよびハードカーボンなどの炭素材料 (C)、ならびにスズ (Sn) を含む合金、リチウムコバルト窒化物 (LiCoN)、リチウム金属 (Li)、およびリチウム合金（例えば、 LiAl ）などを用いることが好ましい。これら以外にも、リチウム二次電池の負極に用いられる材料であれば、第2電極25に用いることができる。

第2電極（負極層）25の作製方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法あるいはレーザーアブレーション法などが用いられる。

第2集電体26としては、第1集電体22と同様の材料が用いられる。また、この第2集電体26の作製方法としては、第1集電体22と同様の方法が用いられる。

上記の全固体電池を複数個積層して積層電池を構成することも可能である。

また、本実施の形態では、本発明に係る全固体電池の一例として、全固体薄膜リチウム二次電池の場合を示したが、本発明は、この電池のみに限定されない。

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

実施例 1 ～ 10

固体電解質を評価するための試験セルを以下に示す手順で作製した。試験セルの概略縦断面図を図 1 に示す。

第 1 工程として、表面粗さが 30 nm 以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板 11 における所定の位置に、20 mm × 10 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚 0.5 μm の白金集電体層 12 を得た。

次に、第 2 工程として、上記で得られた白金集電体層 12 上に、15 mm × 15 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法により、表 2 に示す膜厚 1.0 μm の固体電解質層 13 を得た。

このとき、ターゲットとしてオルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、表 1 に示すリチウム酸素酸塩とを用い、スパッタガスには窒素 (N_2) を使用した。

表 1

	ターゲットに用いた リチウム酸素酸塩
実施例 1	Li_4SiO_4
実施例 2	Li_2SiO_3
実施例 3	LiBO_2
実施例 4	Li_2GeO_3
実施例 5	Li_4GeO_4
実施例 6	LiAlO_2
実施例 7	Li_5AlO_4
実施例 8	Li_2CO_3
実施例 9	LiGaO_2
実施例 10	Li_2SO_4

r f マグネトロンスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は 2.7 Pa、ガス導入量は 10 s c c m、オルトリン酸リチウムのターゲットに照射される高周波のパワーは 200 w、およびスパッタ時間は 2 時間とした。また、リンと元素 M をモル比 1 : 4 の割合で含む、表 2 に示す組成のリチウム酸素酸塩の固体電解質が得られるように、元素 M を含むリチウム酸素酸塩のターゲットに照射される高周波のパワーを制御した。

さらに、第 3 工程として、上記で得られた固体電解質層 13 上に、当該固体電解質層 13 からはみ出さないように 10 mm × 10 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、r f マグネトロンスパッタ法で白金からなる膜を形成し、膜厚 0.5 μm の白金集電体層 14 を得た。

比較例 1

第 2 工程において、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムを用い、

実施例 1 と同様の方法により窒化リン酸リチウム

($\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{NO}_3$) からなる固体電解質薄膜を形成し、膜厚 $1.0\ \mu\text{m}$ の固体電解質を得た。この第 2 工程以外は、実施例 1 と同様の方法により試験セルを作製した。

[評価]

固体電解質膜の耐水性を評価するために、上記で作製した実施例 1 ～ 10 および比較例 1 の各試験セルを、それぞれ湿度が 50 %、温度が 20 °C の恒温槽中で 2 週間保存した。そして、各実験用セルについて、作製直後、1 日保存後、2 日保存後、1 週間保存後、および 2 週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度の経時変化を調べた。交流インピーダンス測定の条件として、平衡電圧はゼロ、印加される電圧の振幅は $\pm 10\ \text{mV}$ 、および周波数領域は $10^5 \sim 0.1\ \text{Hz}$ とした。その測定結果よりイオン伝導度を決定した。

その評価結果を表 2 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のインピーダンス測定結果から得られたイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

表 2

	固体電解質層	イオン伝導度				
		作製直後	1 日後	2 日後	1 週間後	2 週間後
実施例 1	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	96.36	94.09	90.91	90.00
実施例 2	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.25}\text{N}_{0.3}$	100.00	93.53	89.41	87.65	87.06
実施例 3	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.3}$	100.00	90.90	84.30	80.99	80.17
実施例 4	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{3.25}\text{N}_{0.3}$	100.00	85.33	78.67	74.67	74.67
実施例 5	$\text{Li}_{3.8}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	94.81	92.45	90.57	90.09
実施例 6	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.3}$	100.00	90.98	86.89	83.61	82.79
実施例 7	$\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	94.53	91.05	88.06	87.56
実施例 8	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{C}_{0.2}\text{O}_{3.25}\text{N}_{0.3}$	100.00	88.28	82.07	77.93	77.24
実施例 9	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.3}$	100.00	92.50	86.67	83.33	82.50
実施例 10	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	84.44	80.74	77.04	76.30
比較例 1	$\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	71.43	50.00	35.71	14.29

表 2 より、実施例 1 ～ 10 の固体電解質では、湿潤雰囲気で保存してもイオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。しかし、元素 M を含まない比較例 1 の固体電解質では、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

これより、実施例 1 ～ 10 では、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

実施例 11 ～ 18 および比較例 2

第 2 工程において、リチウム酸素酸塩にオルトケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) を用いた。そして、表 3 に示す組成の固体電解質が得られるように、オルトケイ酸リチウムのターゲットに照射される高周波のパワーを制御した。すなわち、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表される

固体電解質において c を $0.005 \sim 0.99$ の範囲で変化させた。これ以外は実施例 1 と同様の方法により試験セルを作製した。

そして、作製直後と 2 週間保存後の各試験セルについて、実施例 1 と同様の方法により評価を行った。その評価結果を表 3 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後におけるイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。さらに、作製直後のイオン伝導度を、比較例 2 のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

表 3

	固体電解質層	イオン伝導度		比較例 2 に対する イオン伝導度
		作製直後	2 週間後	
比較例 2	$\text{Li}_{2.805}\text{P}_{0.995}\text{Si}_{0.005}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	31.23	100.00
実施例 1 1	$\text{Li}_{2.81}\text{P}_{0.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	73.64	100.00
実施例 1 2	$\text{Li}_{2.85}\text{P}_{0.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	83.18	97.73
実施例 1 3	$\text{Li}_{2.9}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	88.18	95.45
実施例 1 4	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	90.00	86.36
実施例 1 5	$\text{Li}_{3.3}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	90.45	84.09
実施例 1 6	$\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	89.91	59.09
実施例 1 7	$\text{Li}_{3.7}\text{P}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	89.09	34.09
実施例 1 8	$\text{Li}_{3.79}\text{P}_{0.01}\text{Si}_{0.99}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	87.27	32.73

表 3 より、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表される固体電解質において c が 0.01 以上である実施例 1 1 ～ 1 8 では、湿潤雰囲気下での保存後においてイオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。特に、 c が $0.1 \sim 0.99$ である実施例 1 3 ～ 1 8 では、イオン伝導度の低下がさらに抑制されていた。しかし、 c が 0.005 である比較例 2 では、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

また、表 3 より c が 0.5 以下である実施例 11～15 で高いイオン伝導性が得られることがわかった。

このことから、リン酸リチウムと、オルトケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) を原料として作製された本発明に係る固体電解質は、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表され、 c が 0.01～0.99 のとき、湿潤雰囲気下での保存によるイオン伝導性の低下が抑制されることがわかった。この中でも、 c が 0.1～0.99 であるのがより好ましく、さらに、 c が 0.1～0.5 であるのが特に好ましいことがわかった。

実施例 19～24 および比較例 3

第 2 工程において、リチウム酸素酸塩にゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4) を用いた。そして、表 4 に示す組成の固体電解質が得られるように、ゲルマン酸リチウムのターゲットに照射される高周波のパワーを制御した。すなわち、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Ge}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表される固体電解質において c を 0.005～0.99 の範囲で変化させた。これ以外は実施例 1 と同様の方法により試験セルを作製した。

そして、作製直後と 2 週間保存後の各試験セルについて実施例 1 と同様の方法により評価を行った。その評価結果を表 4 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。さらに、作製直後のイオン伝導度を、比較例 3 のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

表 4

	固体電解質層	イオン伝導度		比較例 3 に対する イオン伝導度
		作製直後	2 週間後	
比較例 3	$\text{Li}_{2.805}\text{P}_{0.995}\text{Ge}_{0.005}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	32.41	100.00
実施例 1 9	$\text{Li}_{2.81}\text{P}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	76.42	100.00
実施例 2 0	$\text{Li}_{2.9}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	87.26	97.67
実施例 2 1	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	90.09	86.05
実施例 2 2	$\text{Li}_{3.3}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	89.15	83.72
実施例 2 3	$\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	88.68	60.47
実施例 2 4	$\text{Li}_{3.79}\text{P}_{0.01}\text{Ge}_{0.99}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	84.91	38.14

表 4 より、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Ge}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表される固体電解質において c が 0.01 以上である実施例 1 9 ~ 2 4 では、湿潤雰囲気での保存後においてイオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。特に、 c が 0.1 ~ 0.99 である実施例 2 0 ~ 2 4 では、イオン伝導度の低下がさらに抑制されていた。しかし、 c が 0.005 である比較例 3 では、保存後に大きくイオン伝導性が低下した。

また、表 4 より c が 0.5 以下である実施例 1 9 ~ 2 2 で高いイオン伝導性が得られることがわかった。

このことから、リン酸リチウムとゲルマン酸リチウム

(Li_4GeO_4) とを原料として作製された本発明に係る固体電解質は、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Ge}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表され、 c が 0.01 ~ 0.99 でのとき、湿潤雰囲気下での保存によるイオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。この中でも、 c が 0.1 ~ 0.99 であるのがより好ましく、さらに、 c が 0.1 ~ 0.5 であるのが特に好ましいことがわかった。

実施例 2 5 ~ 2 8、および比較例 4 ~ 5

第2工程において、表5に示す組成の固体電解質が得られるように、抵抗加熱蒸着法と窒素イオンを導入するイオンビーム照射とを組み合わせた方法により導入する窒素量を変化させた。すなわち、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表される固体電解質において e を $0.005 \sim 1.0$ の範囲で変化させた。抵抗加熱蒸着法の条件として、オルトリン酸リチウムとオルトケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) とを蒸着源にし、窒素イオンビームのイオンエネルギーを 100 eV とし、表5に示す組成の固体電解質が得られるように、窒素イオンの電流密度を制御した。蒸着時間は20分とした。これ以外は実施例1と同様の方法により試験セルを作製した。

そして、作製直後と2週間保存後の各試験セルについて、実施例1と同様の方法により評価を行った。その評価結果を表5に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後におけるイオン伝導度を100とし、これに対する指数として示した。さらに、作製直後のイオン伝導度を、実施例27のイオン伝導度を100とし、これに対する指数として示した。

表 5

	固体電解質層	イオン伝導度		実施例27に対する イオン伝導度
		作製直後	2週間後	
比較例4	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.8925}\text{N}_{0.005}$	100.00	83.81	55.26
実施例25	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.885}\text{N}_{0.01}$	100.00	87.88	75.00
実施例26	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.75}\text{N}_{0.1}$	100.00	89.41	89.47
実施例27	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	90.00	100.00
実施例28	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.15}\text{N}_{0.5}$	100.00	88.65	97.37
比較例5	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{2.4}\text{N}_{1.0}$	100.00	85.00	52.63

表 5 より、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表される固体電解質において e の値が $0.005 \sim 1.0$ では e の値によらず湿潤雰囲気下での保存後においてイオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。

また、 e の値が 0.005 または 1.0 である比較例 4 または比較例 5 に比べて、 e の値が $0.01 \sim 0.50$ である実施例 25 ～ 28 で、高いイオン伝導性が得られることがわかった。

このことから、リン酸リチウムとオルトケイ酸リチウムとを原料として作製された本発明に係る固体電解質は、一般式 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ で表され、 e が $0.01 \sim 0.50$ のとき、高いイオン伝導性を有し、かつ湿潤雰囲気下での保存によるイオン伝導性の低下が抑制されることがわかった。

実施例 29 ～ 31

第 2 工程において、リチウム酸素酸塩として、 Si および Ge を含むリチウム酸素酸塩と、ゲルマン酸リチウムおよびホウ酸リチウムの混合物と、 B および Al を含むリチウム酸素酸塩とをそれぞれ用いた。そして、オルトリン酸リチウムと Si および Ge を含むリチウム酸素酸塩 ($\text{Li}_4\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_4$) との窒化物 (実施例 29)、オルトリン酸リチウムとゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4) およびホウ酸リチウム (LiBO_2) との窒化物 (実施例 30)、ならびにオルトリン酸リチウムと B および Al を含むリチウム酸素酸塩 ($\text{LiB}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$) との窒化物 (実施例 31) からなる表 6 に示す組成の固体電解質が得られるように、これらのリチウム酸素酸塩のターゲットに照射される高周波のパワーを制御した。これ以外は、実施例 1 と同様の方法により試験セルをそれぞれ作製した。

そして、作製直後と 2 週間保存後の各試験セルについて実施例 1 と同

様の方法により評価を行った。その評価結果を表 6 に示す。なお、イオン伝導度は、試験セル作製直後のイオン伝導度を 100 とし、これに対する指数として示した。

表 6

	固体電解質層	イオン伝導度	
		作製直後	2週間後
実施例 29	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	90.05
実施例 30	$\text{Li}_{2.7}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{O}_{3.25}\text{N}_{0.3}$	100.00	84.91
実施例 31	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{B}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	81.60

表 6 より、一般式 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{M}_z\text{O}_d\text{N}_e$ で表される固体電解質において、元素 M が異なる 2 種類の元素を含む場合においても、湿潤雰囲気下での保存後におけるイオン伝導度の大きな変化はなく、いずれもイオン伝導度の低下が抑制されることがわかった。

実施例 32 ～ 41

本発明の固体電解質を用いた全固体電池を評価するため、図 2 に示す構成の全固体電池を以下に示す手順で作製した。

第 1 工程として、表面粗さが 30 nm 以下の表面が酸化された鏡面のシリコン基板 11 における所定の位置に、20 mm × 12 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法により白金からなる膜を形成し、膜厚 0.5 μm の第 1 集電体 22 を得た。

次に、第 2 工程として、上記で得られた第 1 集電体 22 上に、10 mm × 10 mm の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法によりコバルト酸リチウム (LiCoO_2) からなる

薄膜を形成し、膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の第 1 電極（正極層）23 を得た。

次に、第 3 工程として、上記で得られた第 1 電極 23 上に、 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法により、表 8 に示す膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の固体電解質 24 を得た。

このとき、ターゲットとしてオルトリン酸リチウム (Li_3PO_4) と、表 7 に示すリチウム酸素酸塩とを用い、スパッタガスには窒素 (N_2) を使用した。

表 7

	ターゲットに用いた リチウム酸素酸塩
実施例 3 2	Li_4SiO_4
実施例 3 3	Li_2SiO_3
実施例 3 4	LiBO_2
実施例 3 5	Li_2GeO_3
実施例 3 6	Li_4GeO_4
実施例 3 7	LiAlO_2
実施例 3 8	Li_5AlO_4
実施例 3 9	Li_2CO_3
実施例 4 0	LiGaO_2
実施例 4 1	Li_2SO_4

rf マグネトロンスパッタ法の条件として、チャンバー内圧は 2.7 Pa 、ガス導入量は 10 sccm 、オルトリン酸リチウムのターゲットに照射される高周波のパワーは 200 w 、およびスパッタ時間は 2 時間とした。また、リンと元素 M とをモル比 1 : 4 の割合で含む、表 8 に示

す組成のリチウム酸素酸塩の固体電解質が得られるように、元素Mを含むリチウム酸素酸塩のターゲットに照射される高周波のパワーを制御した。

第4工程として、上記で得られた固体電解質24上に、10mm×10mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、抵抗加熱蒸着法でリチウム金属からなる薄膜を形成し、膜厚0.5μmの第2電極（負極層）25を得た。

さらに、第5工程として、上記で得られた第2電極25上に、20mm×12mmの大きさの窓を有するメタルマスクを配置し、第1集電体22と接触せず、負極層25を完全に覆うように、rfマグネトロンスパッタ法で銅からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの第2集電体26を得た。

比較例6

第3工程において、ターゲットとしてオルトリン酸リチウムを用い、実施例32と同様の方法により窒化リン酸リチウム

($\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$) からなる薄膜を形成し、膜厚1.0μmの固体電解質を得た。この第3工程以外は、実施例32と同様の方法により電池を作製した。

[評価]

上記で作製した実施例32～41および比較例6の各全固体電池を、相対湿度が50%、温度が20℃の恒温槽中で2週間保存した。そして、各電池について、作製直後、および2週間保存後に、それぞれ交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定の条件として、平衡電圧はゼロ、印加される電圧の振幅は±10mV、および周波数領域は

10⁵～0.1 Hz とした。その測定結果より内部インピーダンスを決定した。

内部インピーダンスの測定結果を表 8 に示す。なお、内部インピーダンスは、電池の作製直後の内部インピーダンスを 100 とし、これに対する指数として示した。

表 8

	固体電解質層	内部インピーダンス	
		作製直後	2週間後
実施例 3 2	$\text{Li}_{3.0}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	111.11
実施例 3 3	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3.25}\text{N}_{0.3}$	100.00	114.86
実施例 3 4	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.3}$	100.00	124.74
実施例 3 5	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{3.25}\text{N}_{0.3}$	100.00	133.93
実施例 3 6	$\text{Li}_{3.8}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	110.99
実施例 3 7	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.3}$	100.00	118.81
実施例 3 8	$\text{Li}_{3.2}\text{P}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	114.20
実施例 3 9	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3.25}\text{N}_{0.3}$	100.00	129.46
実施例 4 0	$\text{Li}_{2.4}\text{P}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.3}$	100.00	121.21
実施例 4 1	$\text{Li}_{2.6}\text{P}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	131.07
比較例 6	$\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	100.00	700.00

表 8 より、実施例 3 2 ～ 4 1 の電池では、湿潤雰囲気でも内部インピーダンスに大きな変化は見られなかった。しかし、元素 M を含まない比較例 6 の電池では、保存後に固体電解質が劣化したため、著しく内部インピーダンスが増大した。

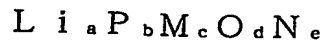
これより、実施例 3 2 ～ 4 1 では、固体電解質の劣化が抑制されていることがわかった。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、湿潤雰囲気下において劣化しにくい固体電解質を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 一般式：



(式中、MはSi、B、Ge、Al、C、GaおよびSよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、かつa、b、c、dおよびeは、それぞれ $a=0.62\sim4.98$ 、 $b=0.01\sim0.99$ 、 $c=0.01\sim0.99$ 、 $d=1.070\sim3.985$ 、 $e=0.01\sim0.50$ 、および $b+c=1.0$ を満たす。)で表される固体電解質。

2. 前記式において、 $a=0.62\sim2.98$ 、 $b=0.01\sim0.99$ 、 $c=0.01\sim0.99$ 、 $d=1.070\sim3.965$ 、 $e=0.01\sim0.50$ 、および $b+c=1.0$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

3. 前記式において、 $a=1.61\sim2.99$ 、 $b=0.01\sim0.99$ 、 $c=0.01\sim0.99$ 、 $d=2.060\sim3.975$ 、 $e=0.01\sim0.50$ 、および $b+c=1.0$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

4. 前記式において、 $a=1.61\sim2.99$ 、 $b=0.01\sim0.99$ 、 $c=0.01\sim0.99$ 、 $d=3.050\sim3.985$ 、 $e=0.01\sim0.50$ 、および $b+c=1.0$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。

5. 前記式において、 $a = 2.6 \sim 3.0$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 2.060 \sim 3.975$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
6. 前記式において、 $a = 2.61 \sim 3.99$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 3.050 \sim 3.985$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
7. 前記式において、 $a = 2.62 \sim 4.98$ 、 $b = 0.01 \sim 0.99$ 、 $c = 0.01 \sim 0.99$ 、 $d = 3.050 \sim 3.985$ 、 $e = 0.01 \sim 0.50$ 、および $b + c = 1.0$ である請求の範囲第1項記載の固体電解質。
8. 正極、負極、および前記正極と前記負極との間に配置された請求の範囲第1項記載の固体電解質を備える全固体電池。

FIG. 1

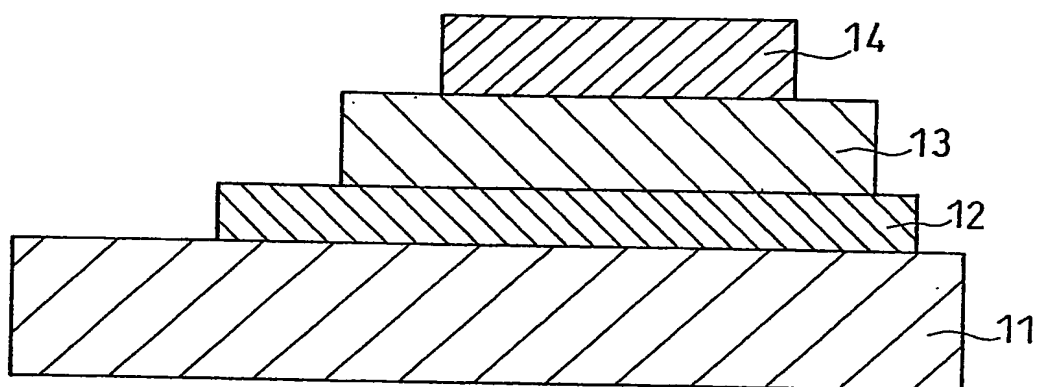
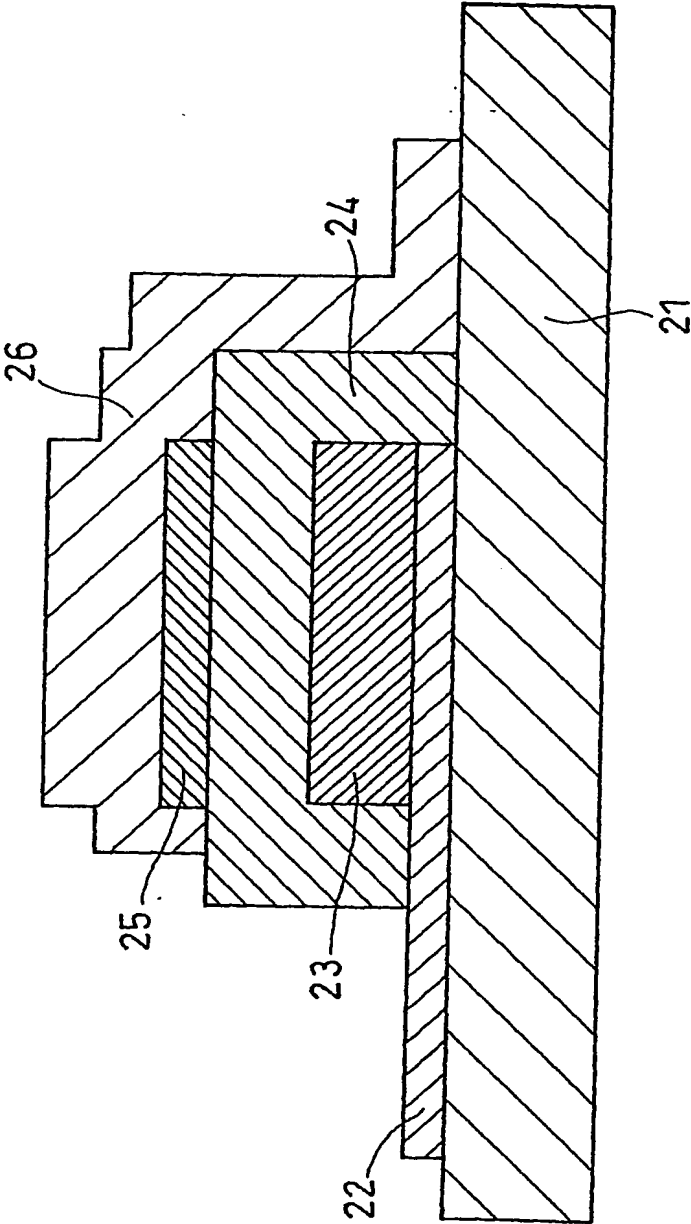


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-340257 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Claims 1, 6 (Family: none)	1-8
A	JP 2002-203593 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Par. No. [0008] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2004 (05.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/36, H01B1/06, H01M6/18, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-340257 A (住友電気工業株式会社), 2000. 12. 08, 請求項 1, 6 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-203593 A (住友電気工業株式会社), 2002. 07. 19, 【0008】 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 08. 2004

国際調査報告の発送日

24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477